



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 52 338 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 196 52 338.9
⑦② Anmeldetag: 17. 12. 96
⑦③ Offenlegungstag: 18. 6. 98

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 232/00
C 08 F 4/58
// (C08F 232/00,
210:00)A61L 27/00,
29/00,33/00,B65D
1/02,65/38,A61M
1/00,
5/14,A61F 2/02

DE 196 52 338 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

US	56 05 969
US	54 44 134
US	54 28 098
US	53 69 196
US	52 32 993
US	50 87 677

W.Kaminsky, R.Engehausen und J.Kopf Angew.
Chem.
(1995)107(20),2469-2471;
N.Herfert, P.Montag, G.Fink Makromol. Chem. 194,
3167-3182(1993);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines polycyclischen Olefins, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines monocyclischen Olefins und 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches aus mindestens einem Cokatalysator und aus mindestens einem Metall-Koordinations-Komplex gespannter Geometrie besteht.

DE 196 52 338 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cycloolefincopolymeren mit hohen Molmassen.

- 5 Aus der Literatur ist bekannt, daß mit Metallocen-Aluminoxan-Katalysatorsystemen Cycloolefinhomopolymere und -copolymere hergestellt werden können (EP-A-283 164, EP-A-407 870). Die Polymerisation der Cycloolefine verläuft dabei unter Erhalt der Cyclen und kann in Lösungsmitteln oder in Masse durchgeführt werden. Als Lösungsmittel können Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

- Cycloolefincopolymere können mit einem hohen Gehalt an Cycloolefin hergestellt werden und besitzen dann eine hohe Glas-temperatur. Damit verbunden ist eine hohe thermische Formbeständigkeit, weswegen diese Polymere sich zur
10 Verwendung als thermoplastische Formmassen eignen. Cycloolefincopolymere mit einem niedrigeren Gehalt an Cycloolefin weisen eine geringere Glas-temperatur auf. Sie besitzen bei Gebrauchstemperatur eine höhere Duktilität und können elastomere Eigenschaften aufweisen.

- Bei Cycloolefincopolymeren, die mittels Metallocentechnologie hergestellt werden, zeigt sich, daß sie relativ niedrige Massenmittel der Molmasse aufweisen. Außerdem entstehen bei der Verwendung von Ethylen als Comonomer häufig
15 teilkristalline Ethylenpolymerisate als Nebenprodukte, welche die Transparenz der Cycloolefincopolymere deutlich beeinträchtigen können.

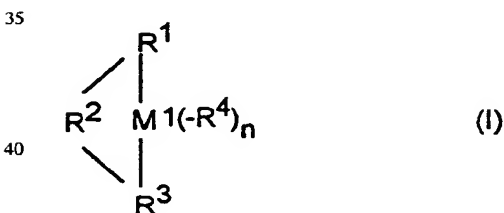
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Herstellung von Cycloolefincopolymeren mit höherem Massenmittel der Molmasse bei gleichzeitig hoher Transparenz bereitzustellen.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines polycyclischen Olefins, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines monocyclischen Olefins und 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins, in Gegenwart eines Katalysatorsystems gelöst.

- Die Polymerisation wird im flüssigen Cycloolefin selbst oder in Cycloolefin-Lösung durchgeführt, wobei zweckmäßigerweise der Druck oberhalb 1 bar liegt.

- Das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysatorsystem enthält mindestens einen Metall-Koordinations-Komplex, der ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente und ein an das Metall koordiniertes konjugiertes π -System enthält. Das an das Metall koordinierte konjugierte π -System kann durch eine Gruppe substituiert sein, die ebenfalls an das Metallatom koordiniert ist und die gespannte Geometrie des Metall-Koordinations-Komplexes bewirkt. Vergleichbare Strukturen sind in EP-A-416 815, in EP-A-418 044 und in EP-A-698 618 beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei dem für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplex um eine Verbindung der Formel (I)



wobei

- 45 M^1 ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente ist,
 R^1 ein delokalisiertes acyclisches π -System wie $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Allyl, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -Alkadienyl, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ -Polyenyl oder vergleichbare Strukturen, die bis zu 5 Heteroatomen enthalten können, oder ein unsubstituiertes oder substituiertes delokalisiertes $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ -cyclisches π -System oder vergleichbare Strukturen, die bis zu 5 Heteroatomen enthalten können, bedeutet,
 50 R^2 eine ein- oder mehrgliedrige Brücke ist, welche die Reste R^1 und R^3 verknüpft und mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente oder mindestens ein Bor-Atom enthält und ein oder mehrere Schwefel- oder Sauerstoffatome enthalten kann und mit R^1 ein kondensiertes Ringsystem bilden kann,
 R^3 einen anionischen oder nichtionischen Liganden bedeutet, der an M^1 koordiniert ist und ein oder mehrere Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthält und mit R^2 ein kondensiertes Ringsystem bilden kann, und
 55 R^4 ein anionischer oder nichtionischer Ligand ist, wobei $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 in Abhängigkeit von der Valenz von M bedeutet.

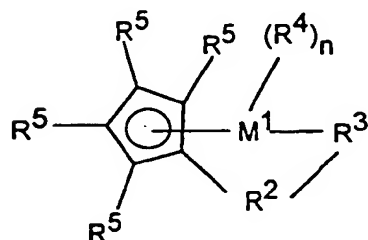
Das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysatorsystem kann außerdem einen oder mehrere Co-katalysatoren enthalten.

- Das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysatorsystem ist ein hochaktiver Katalysator für die
60 Olefinpolymerisation. Bevorzugt werden ein Metall-Koordinations-Komplex und ein Cokatalysator eingesetzt. Es können auch Mischungen von zwei oder mehr Metall-Koordinations-Komplexen verwendet werden, insbesondere zur Herstellung von Reaktorblends oder von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

- Bevorzugt ist ein Metall-Koordinations-Komplex, der ein Metall der Gruppe 4 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente enthält. Außerdem bevorzugt ist ein Metall-Koordinations-Komplex, der ein delokalisiertes cyclisches η^5 -koordiniertes π -System enthält. Bevorzugt sind delokalisierte cyclische π -Systeme wie Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl oder substituiertes Cyclopentadienyl, substituiertes Indenyl oder substituiertes Fluorenyl oder vergleichbare Strukturen, die bis zu 5 Heteroatomen enthalten können. Dabei können eines oder mehrere der Atome des delokalisierten cyclischen π -Systems substituiert sein, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können und

neben Wasserstoff, Atome der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und/ oder ein oder mehrere Heteroatome wie der Gruppe 15, 16, 17 des Periodensystems der Elemente enthalten können. Zwei oder mehrere der Substituenten können einen Ring bilden. Beispiele für substituierte delokalisierte cyclische π -Systeme sind Methylcyclopentadienyl, Ethylcyclopentadienyl, Isopropylcyclopentadienyl, t-Butylcyclopentadienyl, Dimethylcyclopentadienyl, Diethylcyclopentadienyl, Diisopropylcyclopentadienyl, Di-t-butylcyclopentadienyl Tetramethylcyclopentadienyl.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem für des erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplex um eine Verbindung der Formel (Ia):

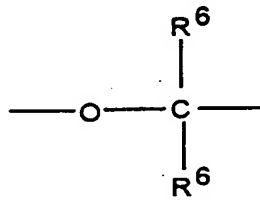
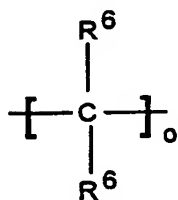
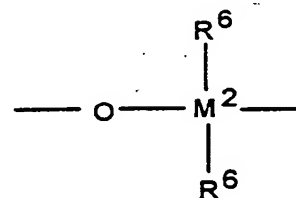
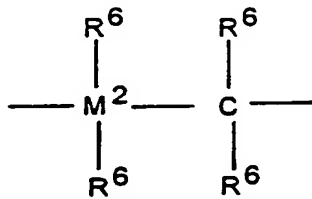
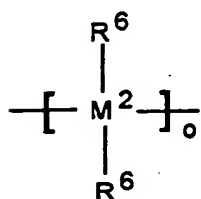


(Ia)

wobei

M^1 ein Metall der Gruppe 4 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente ist

R^2 eine ein- oder mehrgliedrige Brücke ist, welche das η^5 -koordinierte cyclische π -System und R^3 verknüpft, und bedeutet vorzugsweise



$=BR^6$, $=AlR^6$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^6$, $=CO$, $=PR^6$, oder $=P(O)R^6$, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{12} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, $-SiR^7_3$, $-NR^7_2$, $-Si(OR^7)_3$, $-Si(SR^7)_3$ oder $-PR^7_2$ bedeuten, worin R^7 gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe sind oder ein Ringsystem bilden, wobei $o \geq 1$ ist, und

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

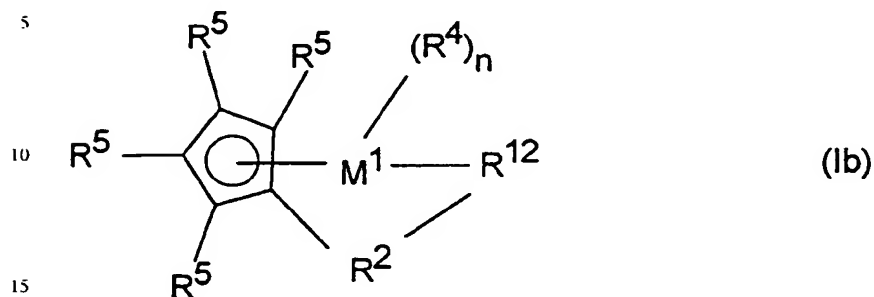
R^3 O, S, NR^8 , PR^8 oder einen neutralen 2-Elektronen-Donor-Liganden bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe OR^8 , SR^8 , NR^8_2 , PR^8_2 , wobei R^8 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{12} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, $-SiR^9_3$, $-NR^9_2$, $-Si(OR^9)_3$, $-Si(SR^9)_3$ oder $-PR^9_2$ bedeuten, worin R^9 gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe sind,

R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{10} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{10} -Aryl-, eine C_6 - C_{25} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl- oder eine C_7 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder NR^{10}_2 , worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist, bedeuten, oder R^4 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, wobei $n = 1$ oder 2 ist,

R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{12} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, $-SiR^{11}_3$, $-NR^{11}_2$, $-Si(OR^{11})_3$, $-Si(SR^{11})_3$ oder $-PR^{11}_2$ bedeuten, worin R^{11} gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe sind oder ein Ringsystem bilden, oder zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^5 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, welches bevorzugt 4 bis 40,

besonders bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

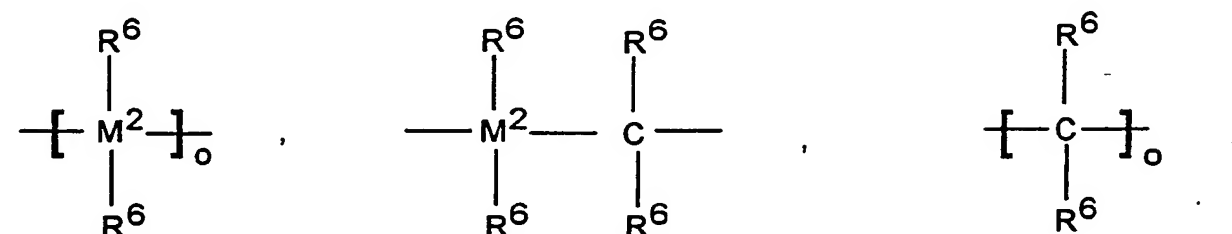
Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplex um eine Verbindung der Formel (Ib):



wobei

M¹ Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet,

R² eine ein-, zwei- oder dreigliedrige Brücke ist, welche das η⁵-koordinierte cyclische π-System und R³ verknüpft, und



wobei

R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeutet, wobei o = 1, 2 oder 3 ist, und

M² Silicium ist,

R³ NR⁸ ist, wobei R⁸ ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe ist,

R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₀-Aryl-, eine C₆-C₂₅-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl- oder eine C₇-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder NR¹⁰, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe sind, bedeuten, oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkyl- oder Trimethylsilyl-Gruppe bedeuten oder zwei der Substituenten R⁵ mit dem sie verbindenden Cyclopentadienyl-System einen sechsgliedrigen aromatischen kondensierten Ring bilden.

Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplexe sind:

- 50 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 (Ethylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 (Ethylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 55 (Isopropylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 (Isopropylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 (t-Butylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 (t-Butylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 (Phenylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 60 (Phenylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 (Cyclohexylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkondichlorid
 (Cyclohexylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)
 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandichlorid
 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandibromid
 65 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)
 (Methylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)
 (Ethylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandichlorid
 (Ethylamido)(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylsilantitandibromid

[illegible]

-

(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(Methylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Methylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Methylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	5
(Methylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Ethylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Ethylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Ethylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Ethylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	10
(Isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	15
(t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	
(t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	20
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	25
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	30
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	35
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkondichlorid	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilanzirkonbis(diethylamid)	
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	40
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Methylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	45
(Ethylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	50
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	55
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandichlorid	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitandibromid	60
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(dimethylamid)	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilantitanbis(diethylamid)	
1-(Methylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkondichlorid	
1-(Methylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)	
1-(Ethylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkondichlorid	65
1-(Ethylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)	
1-(Isopropylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkondichlorid	
1-(Isopropylamido)-2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)	

[illegible]

- 1-(Cyclohexylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 5 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 10 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 15 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Methylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 20 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Ethylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 25 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 30 1-(t-Butylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Phenylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 35 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(1- η^5 -indenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 40 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- (Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 45 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkondichlorid
- 50 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiylzirkonbis(diethylamid)
- 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Methylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 55 1-(Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Ethylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandichlorid
- 60 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandibromid
- 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(Isopropylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandibromid
- 65 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(dimethylamid)
- 1-(t-Butylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitanbis(diethylamid)
- 1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandichlorid
- 1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiyltitandibromid

1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(dimethylamid)
 1-(Phenylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(diethylamid)
 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(dichlorid)
 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(dibromid)
 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(dimethylamid)
 1-(Cyclohexylamido)-2-(9- η^5 -fluorenyl)ethandiytlitanbis(diethylamid)

5

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Metall-Koordinationskomplex kann auch in dimerer Form vorliegen. Beispiele hierfür sind:

10

Bis[(isopropylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(t-butylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(phenylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(cyclohexylamido)- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(isopropylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(t-butylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(phenylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(cyclohexylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(isopropylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(t-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(phenylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(cyclohexylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(t-butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(t-butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]zirkonium
 Bis[(isopropylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(t-butylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(phenylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(cyclohexylamido)- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(isopropylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(t-butylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(phenylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(cyclohexylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(isopropylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(t-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(phenylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(cyclohexylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(t-butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(t-butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]titan
 Bis[(isopropylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(t-butylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(phenylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(cyclohexylamido)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(isopropylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(t-butylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(phenylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(cyclohexylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(isopropylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(t-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(phenylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(cyclohexylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(isopropylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(t-butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(isopropylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(t-butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]hafnium

15

20

25

30

35

40

45

50

55

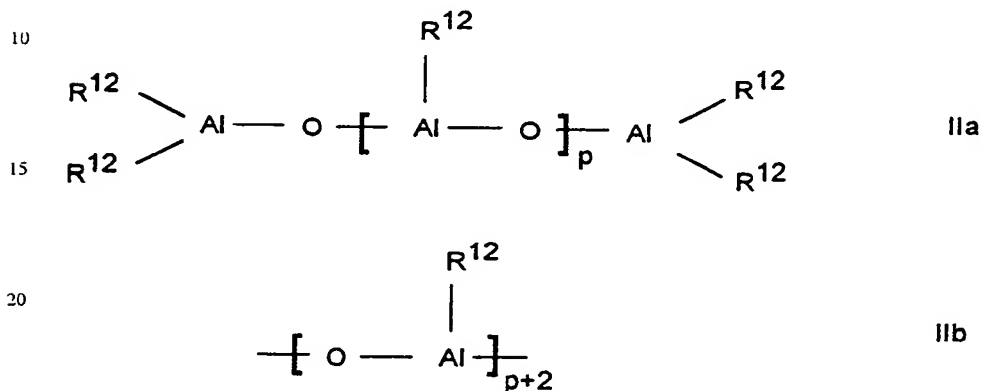
60

65

Bis[(phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]hafnium
 Bis[(cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilan]hafnium

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplexe ist in EP-A-426 815 ausführlich beschrieben.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Cokatalysator bevorzugt ein Aluminoxan eingesetzt, welches vorzugsweise die Formel IIa für den linearen Typ und/oder die Formel IIb für den cyclischen Typ aufweist.



25 wobei in den Formeln IIa und IIb die Reste R^{12} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet. Bevorzugt sind die Reste R^{12} gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R^{12} verschieden, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl bevorzugt mit einem zahlenmäßigen Anteil von 0,01 bis 40% (der Reste R^{12}) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden, beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R^{12} werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429, EP-A-302 424). Die genaue räumliche Struktur der Aluminoxane ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist auch möglich, das Aluminoxan auf einen Träger aufzubringen und es dann als Suspension in geträgerter Form einzusetzen. Es sind mehrere Trägerungsverfahren bekannt (EP-A-578 838). Kieselgel kann als Träger fungieren.

Es ist möglich, den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Metall-Koordinations-Komplex vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Cokatalysator, insbesondere einem Aluminoxan vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei der Metall-Koordinations-Komplex in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Der Metall-Koordinations-Komplex kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} bis 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Mit Hilfe des Metall-Koordinations-Komplexes kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Der Metall-Koordinations-Komplex kann auch auf einen Träger aufgebracht werden. Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

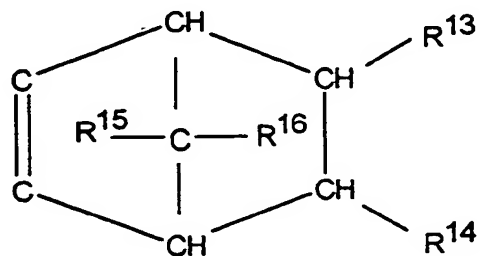
Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$ oder der Formel $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1, 2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metall-Koordinations-Komplexes mit einer der genannten Verbindungen (EP-A-277 004).

Falls dem Reaktionsgemisch Lösemittel zugesetzt wird, dann handelt es sich um gebräuchliche inerte Lösemittel wie aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen oder Toluol.

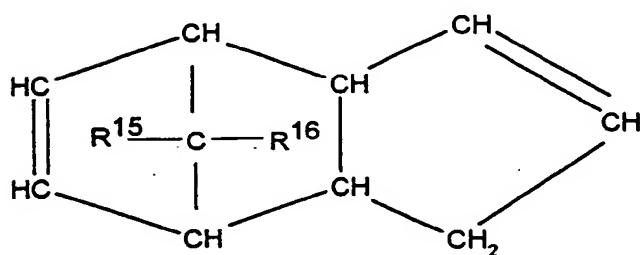
Der Metall-Koordinations-Komplex wird bevorzugt in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-1} bis 10^{-8} mol, vorzugsweise 10^{-2} bis 10^{-7} mol, besonders bevorzugt von 10^{-3} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet, bezogen auf den Gehalt an Aluminium. Prinzipiell sind aber auch hö-

here Konzentrationen möglich.

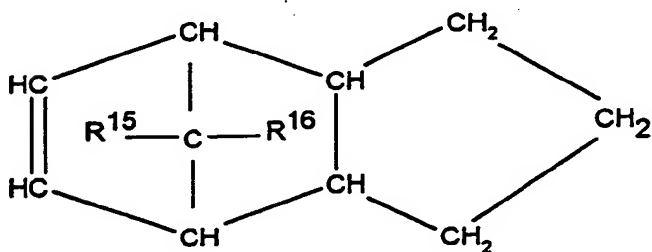
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymeren durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines polycyclischen Olefins der Formel III, IV, IV', V, VI, VII oder VIII



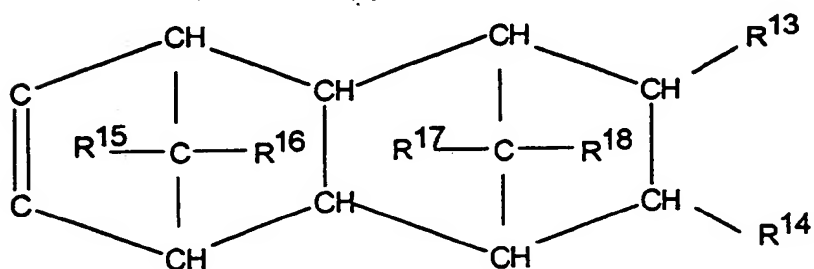
(III)



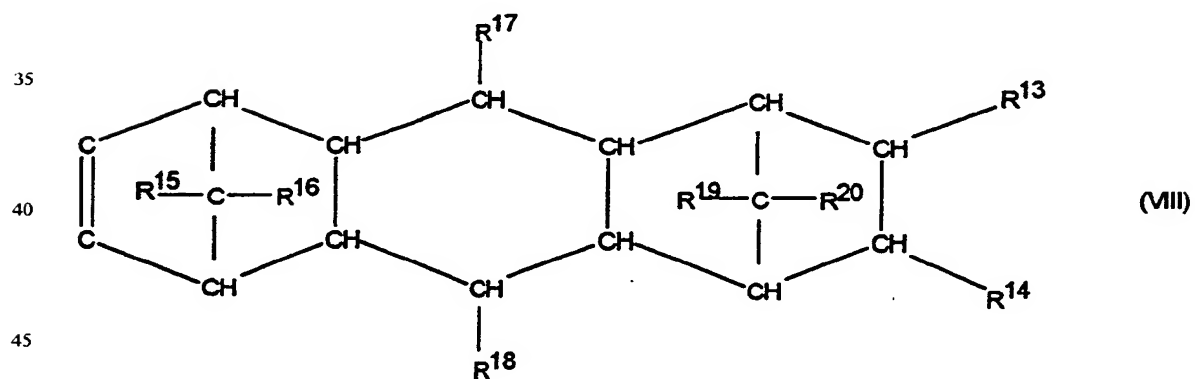
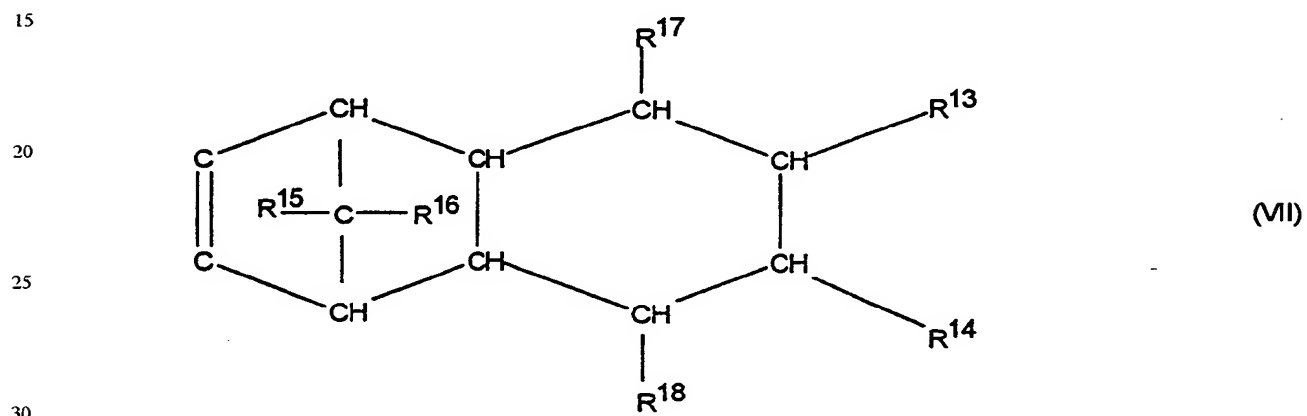
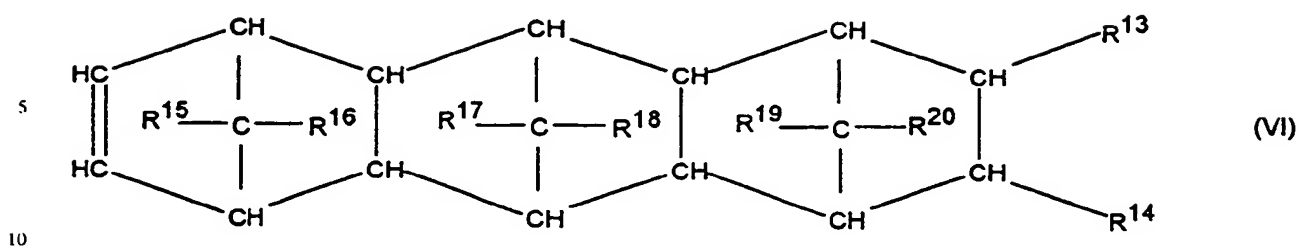
(IV)



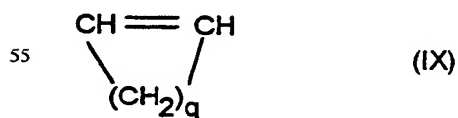
(IV')



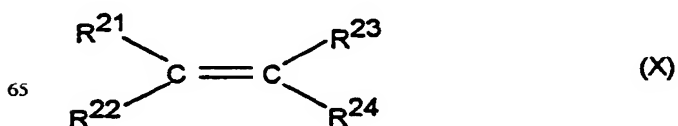
(V)



worin R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel IX



worin q eine Zahl von 2 bis 10 ist, und 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins der Formel X



worin R²¹, R²², R²³ und R²⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest,

bevorzugt einen C_6 - C_{10} -Arylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von -78 bis 150°C , insbesondere 0 bis 100°C , und einem Druck von $0,01$ bis 64 bar durchgeführt.

Bevorzugt sind Cycloolefine der Formeln III oder V, worin R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen C_6 - C_{10} -Arylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Resie in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können.

Gegebenenfalls werden ein oder mehrere monocyclische Olefine der Formel IX für die Polymerisation verwendet.

Bevorzugt ist weiterhin ein acyclisches Olefin der Formel X, worin R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen C_6 - C_{10} -Arylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wie Ethylen und Propylen.

Insbesondere werden Copolymere von polycyclischen Olefinen, vorzugsweise der Formeln III und V, mit Ethylen hergestellt.

Besonders bevorzugte polycyclische Olefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, wobei diese durch C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein können. Sie werden vorzugsweise mit Ethylen copolymerisiert. Ganz besonders bevorzugt sind Ethylen/Norbornen-Copolymere und Ethylen/Tetracyclododecen-Copolymere.

Das polycyclische Olefin wird in einer Menge von $0,1$ bis $99,9$ Gew.-% und das monocyclische Olefin in einer Menge von 0 bis $99,9$ Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt.

Die Konzentration des eingesetzten acyclischen Olefins ergibt sich aus dessen Löslichkeit in dem Reaktionsmedium bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur.

Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und acyclische Olefine sind auch Gemische zweier oder mehrerer Olefine des jeweiligen Typs zu verstehen. Das heißt, es können neben polycyclischen Bicapolymeren auch Ter- und Multicapolymere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Auch Copolymere monocyclischer Olefine und acyclischer Olefine können nach dem beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Von den monocyclischen Olefinen ist Cyclopenten, das substituiert sein kann, bevorzugt.

Aufgrund ihrer geringeren Oxidations- und Vernetzungsanfälligkeit sind Cycloolefincopolymere bevorzugt, die aus Einheiten bestehen, die abgeleitet sind von Monomeren, die neben der für die Polymerisation erforderlichen olefinischen Doppelbindung keine weiteren ungesättigten Funktionalitäten aufweisen.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von -78 bis 150°C , insbesondere 0 bis 100°C , und einem Druck von $0,01$ bis 64 bar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung von Cycloolefincopolymeren, die einen Anteil von mindestens 5 mol% des cyclischen Olefins enthalten.

Bei der Herstellung von Copolymerisaten kann die Variation der Molverhältnisse des polycyclischen Olefins zum eingesetzten offenkettigen Olefin in einem weiten Bereich erfolgen. Bevorzugt werden molare Verhältnisse von $3 : 1$ bis $200 : 1$ Cycloolefin zu offenkettigem Olefin eingesetzt. Durch die Wahl der Polymerisationstemperatur, durch die Konzentration der Katalysatorkomponenten und das eingesetzte Molverhältnis bzw. den Druck des gasförmigen, offenkettigen Olefins läßt sich die Einbaurate an Comonomer beinahe beliebig steuern. Bevorzugt werden Einbauraten zwischen 5 und 80 Mol-% der cyclischen Komponenten, besonders bevorzugt werden Einbauraten zwischen 10 und 60 Mol-% der cyclischen Komponenten, ganz besonders bevorzugt werden Einbauraten zwischen 15 und 40 Mol-% der cyclischen Komponenten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cycloolefincopolymere weisen Glastemperaturen zwischen -50 und 220°C auf. Bevorzugt sind Glastemperaturen zwischen -30 und 180°C , besonders bevorzugt sind Glastemperaturen zwischen -20 und 150°C , ganz besonders bevorzugt sind Glastemperaturen zwischen 0 und 100°C .

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Die mittlere Molmasse des gebildeten Polymers läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cycloolefincopolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1.000 und $10.000.000$ g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen zwischen 10.000 und $5.000.000$ g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen zwischen 50.000 und $2.000.000$ g/mol.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cycloolefincopolymere weisen Viskositätszahlen zwischen 10 und 1000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 30 und 500 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 50 und 300 ml/g.

Bei Cycloolefincopolymeren, die nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, führt die geringe Molmasse des Cycloolefincopolymeren zu schlechten Materialeigenschaften wie geringer Zähigkeit, so daß diese Materialien für den kommerziellen Einsatz von geringem Interesse sind.

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über einen breiten Bereich der Glastemperaturen Cycloolefincopolymere mit deutlich höheren Molmassen hergestellt werden können. Durch die hohe Molmasse weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cycloolefincopolymere eine höhere Schmelzfestigkeit und Zähigkeit auf und sind daher von besonderem Interesse für den kommerziellen Einsatz.

Die Polydispersität M_w/M_n der Copolymeren ist mit Werten von $1,6$ bis $3,5$ recht eng. Dadurch resultiert ein Eigenschaftsbild, das diese für das Spritzgießen besonders geeignet macht. Eine Anpassung der Polydispersität auch über die angegebenen Grenzen hinaus ist durch die Wahl des Katalysatorsystems möglich. Neben monomodalen Verteilungen sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Cycloolefincopolymere mit bi- oder multimodalen Verteilungen herstellbar.

Bei der Wahl von Katalysatorsystemen nicht im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können neben den Cycloolefincopolymeren Ethylenpolymerisate entstehen, die die Transparenz des Materials herabsetzen. Durch die Unlöslichkeit dieser Ethylenpolymerisate kommt es außerdem im Prozeß zu Ablagerungen, die den Produktionsablauf stören und regelmäßige Reinigungsarbeiten erfordern.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß mit dem für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Katalysatorsystem keine Ethylenpolymerisate entstanden sind. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Cycloolefincopolymere hoher Transparenz herstellen.

Sowohl beim Extrudieren als auch beim Spritzgießen wurden bei Temperaturen von 300°C weder Zersetzungsreaktionen noch ein Viskositätsabbau gefunden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Formkörpern wie Extrusionsteilen (Folien, Platten, Schläuchen, Rohren, Stangen und Fasern) oder Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe. Eine wichtige Eigenschaft der erfindungsgemäßen Materialien sind ihre Transparenz, ihre Reinheit, die günstigen mechanischen Eigenschaften, die geringe Wasseraufnahme und die hohe Wasserdampfsperrewirkung.

Der mit einem Abbe-Refraktometer und Mischlicht bestimmte Brechungsindex der in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Reaktionsprodukte liegt im Bereich zwischen 1,520 und 1,555. Nachdem der Brechungsindex sehr nahe an dem von Kronglas ($n = 1,51$) liegt, können die erfindungsgemäßen Produkte als Glasersatz verschiedene Anwendungen im optischen Bereich finden wie beispielsweise Linsen, Prismen, Trägerplatten und -folien für optische Datenspeicher, für Videoplatten, für Compact Disks, als Deck- und Fokussierscheiben für Solarzellen, als Deck- und Streuscheiben für Leistungsoptiken, als Lichtwellenleiter in der Form von Fasern oder Folien. Aufgrund des beschriebenen Eigenschaftsprofils sind die erfindungsgemäß hergestellten Materialien von großem Interesse für den Bereich der Medizintechnik. Sie finden Einsatz als Materialien für Katheder, Beutel für Infusionslösungen oder Dialyseflüssigkeit, für Schläuche, Behälter, Implantate, Bestandteile von medizinischen Geräten. Außerdem werden sie in Form von Spritzgußteilen auch für Behälter, Fläschchen, Gläschen, Spritzen für die Aufbewahrung, den Austausch oder die Applikation von Flüssigkeiten verwendet. Die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Cycloolefincopolymere machen sie besonders geeignet für den Einsatz in Form von Folien für den pharmazeutischen, lebensmitteltechnischen und technischen Bereich.

In schlagzähmodifizierter Form sind die erfindungsgemäß hergestellten Materialien als Strukturwerkstoff in verschiedenen technischen Bereichen einsetzbar (DE-A-42 13 219).

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymere sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar. Die Legierungen können in der Schmelze oder in Lösung hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf. Für Legierungen mit den erfindungsgemäßen Polymeren sind bevorzugt folgende Polymere einsetzbar:

Polyethylen, Polypropylen, 1-(Ethylen-Propylen)-Copolymere, Polybutylen, Poly-(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly-1-(Methylmethacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylate, (Acrylat-Methacrylat)-Copolymere, Polystyrol, (Styrol-Acrylnitril)-Copolymere, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, amorphe Polyarylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyamide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Oberflächen von Werkstücken und Formteilen hergestellt aus den erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymeren können durch geeignete Verfahren wie Fluorierung, Coronabehandlung, Beflammung, Plasmabehandlung modifiziert werden. Dabei lassen sich Eigenschaften wie Haftung oder Bedruckbarkeit verändern, ohne daß die Anforderung der vorliegenden Erfindung beeinträchtigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert transparente Cycloolefincopolymere, die hohe Molmassen aufweisen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Glastemperaturen T_g wurden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von 20°C/min bestimmt. Die angegebenen Viskositätszahlen VZ wurden gemäß DIN 53728 in Decalin bei 135°C ermittelt. Die massenmittlere Molmasse und die Polydispersität wurden mittels GPC bestimmt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispielenäher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (18 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 4,7 mg (t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)-dimethylsilantitandichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 18 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 29 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glastemperatur von 103°C, eine Viskositätszahl von 271 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 270.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,0 aufwies.

Beispiel 2

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lö-

sung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (18 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 3,7 mg (t-Butylamido)dimethyl(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 18 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 31 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glastemperatur von 102°C, eine Viskositätszahl von 291 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 253.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,1 aufwies.

Beispiel 3

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (6 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 7,8 mg (t-Butylamido)dimethyl(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 10 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glastemperatur von 122°C, eine Viskositätszahl von 180 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 143.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 1,8 aufwies.

Beispiele 4 und 5

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (18 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von (t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilantitandichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 18 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bsp.	Monomer- lösung [Gew. % Norb.]	Katalysator- menge [mg]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	VZ [ml/g]	Mw [g/mol]	Mw/Mn
4	50	3,8	53	80	343	199.000	1,8
5	30	3,9	71	57	272	171.000	1,9

Beispiele 6 und 7

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer Lösung von Nor-

bormen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (18 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von (t-Butylamido)dimethyl(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 18 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bsp.	Monomer- lösung [Gew.% Norb.]	Katalysator- menge [mg]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	VZ [ml/g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
6	50	5,4	32	79	97	59.000	1,7
7	30	4,3	49	55	103	56.000	1,6

Beispiel 8

In einem 1 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 400 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (3,4 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 1 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,29 mg (t-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid in 1 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (800 UPM) wurde 65 Minuten polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 3,4 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit Aceton gewaschen. Das so erhaltene Polymer wurde bei 70°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 1,6 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glas temperatur von 121°C, eine Viskositätszahl von 255 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 313.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,5 aufwies.

Beispiel 9

In einem 1 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 400 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (6,8 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 1 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,29 mg (t-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid in 1 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (800 UPM) wurde 1 Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 6,8 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit Aceton gewaschen. Das so erhaltene Polymer wurde bei 70°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 6,9 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glas temperatur von 101°C, eine Viskositätszahl von 507 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 609.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,3 aufwies.

Beispiele 10 bis 16

In einem 1 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 400 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 1 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige

Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,29 mg (t-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanitandichlorid in 1 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (800 UPM) wurde 1 Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit Aceton gewaschen. Das so erhaltene Polymer wurde bei 70°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden ein farbloses Polymer erhalten. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sowie die charakteristischen Daten der erhaltenen Polymere, wie Glasstemperaturen, Viskositätszahlen, gewichtsmittlere Molmassen und Molmassenverteilungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

Bsp.	Ethendruck [bar]	Polymerisa- tionszeit [min]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	VZ [ml/g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
10	20,5	8	8,0	54	-	810.000	2,1
11	11,0	40	6,5	68	434	671.000	2,1
12	15,1	10	5,3	55	542	733.000	1,8
13	26,8	7	13,4	41	-	850.000	2,0
14	30,8	7	13,5	34	-	819.000	1,7
15	39,2	4	20,4	21	-	1.547.000	2,0
16	50,0	15	1,7	11	-	1.384.000	1,9

Beispiel 17

In einem 1 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 400 cm³ einer 42 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (44,8 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 1 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,15 mg (t-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanitandichlorid in 1 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (800 UPM) wurde sechs Minuten polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 44,8 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit Aceton gewaschen. Das so erhaltene Polymer wurde bei 70°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 10,3 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glasstemperatur von -2°C, eine gewichtsmittlere Molmasse von 1.420.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 1,9 aufwies.

Vergleichsbeispiel 1

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 1000 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (6 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 20 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminoxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 48 mg Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 104 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glasstemperatur von 214°C und eine Viskositätszahl von 27 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 25.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,0 aufwies.

Vergleichsbeispiel 2

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (16 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 20 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 4,6 mg Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 16 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 49 g farbloses Polymer erhalten, welches ein Glaskontemperatur von 177°C, eine Viskositätszahl von 56 ml/g, eine gewichtsmittlere Molmasse von 47.000 g/mol und eine Molmassenverteilung von 2,0 aufwies.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 85 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 1 mg Isopropylen(cyclopentadienyl)(1-indenyl)zirkondichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Vergleichs- beispiel	Monomer- lösung [Gew. % Norb.]	Ethylen- druck [bar]	Aus- beute [g]	T _g [°C]	VZ [ml/g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
3	50	10	44	163	70	62.000	2,0
4	30	12	116	120	63	56.000	2,1

Vergleichsbeispiele 5 bis 7

In einem 70 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurde eine Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 400 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von Isopropylen(cyclopentadienyl)(1-indenyl)zirkondichlorid in 300 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 30 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 300 dm³ Aceton eingetragen, 30 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 5 und 6 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Vergleichs- beispiel	Monomerlösung [Gew.% Norb.]	Volumen Monomerlösung [dm ³]	Katalysator- menge [mg]	Ethylendruck [bar]
5	60	30	100	20
6	40	50	160	22
7	40	32	100	20

Tabelle 6

Vergleichs- beispiel	Ausbeute [g]	T _g [° C]	VZ [ml/g]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
5	8	105	47	29.000	1,9
6	7,4	89	41	21.000	1,9
7	7	82	38	21.000	1,8

Vergleichsbeispiel 8

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurden 600 cm³ einer 80 Gew.-%igen Lösung von Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen (3 bar) wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 20 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 50 mg Isopropyl(3-methylcyclopentadienyl)(1-indenyl)zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 3 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wurden 43 g farbloses Polymer erhalten, welches eine Glas temperatur von 174°C und eine Viskositätszahl von 73 ml/g aufwies.

Vergleichsbeispiele 9 bis 12

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurde eine Lösung von 600 cm³ Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen wurde die Lösung mit Ethen (6 bar) gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 20 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Vergleichs- beispiel	Monomer- lösung [Gew.% Norb.]	Katalysator- menge [mg]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	T _m [°C]	VZ [ml/g]
9	85	5	21	122	122	45
10	85	5	20	178	118	65
11	80	0,5	2,5	138	120	45
12	30	60	180	103	115	86

Vergleichsbeispiel 13 bis 16

In einem 1,5 dm³-Autoklav, der vorher gründlich mit Ethen gespült wurde, wurde eine Lösung von 600 cm³ Norbornen in Toluol vorgelegt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethen wurde die Lösung mit Ethen gesättigt. In den so vorbereiteten Reaktor wurden im Gegenstrom 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10 Gew.-%ige Methylaluminioxanlösung der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) dosiert und 30 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 1,8 mg Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(1-indenyl)zirkondichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben.

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde polymerisiert, wobei der Ethendruck durch Nachdosieren gehalten wurde.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Polymerisationsgemisch in ein Gefäß abgelassen und sofort in 5 dm³ Aceton eingetragen, 10 Minuten gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wurde je dreimal abwechselnd mit 10%iger Salzsäure und Aceton gewaschen, der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert. Das so gereinigte Polymer wurde bei 80°C im Vakuum (0,2 bar) 15 Stunden getrocknet.

Es wurde ein farbloses Polymer erhalten. Die ergänzenden Reaktionsbedingungen und die charakteristischen Daten des Polymers sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

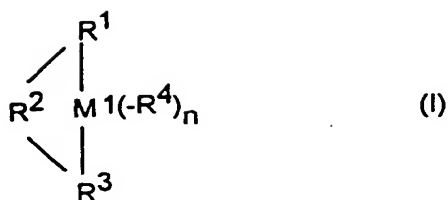
Tabelle 8

Vergleichs- beispiel	Monomer- lösung [Gew.% Norb.]	Ethylen- druck [bar]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	VZ [ml/g]
13	85	6	9,4	214	68
14	85	18	14,6	161	130
15	50	18	33,9	113	132
16	30	18	46,8	68	130

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines polycyclischen Olefins, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines monocyclischen Olefins und 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches aus mindestens einem Cokatalysator und aus mindestens einem Metall-Koordinations-Komplex gespannter Geometrie besteht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Metall-Koordinations-Komplex eine Verbindung der Formel (I)



wobei

M^1 ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente ist,

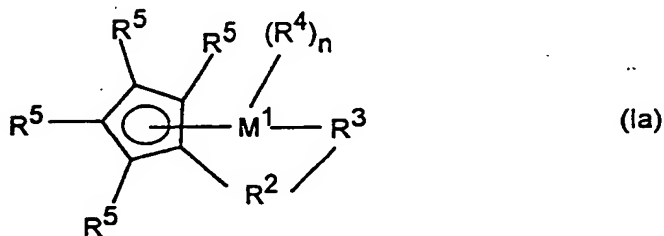
R^1 ein delokalisiertes acyclisches π -System wie C_4 - C_{20} -Alkenyl, C_4 - C_{20} -Alkynyl, C_3 - C_{20} -Allyl, C_4 - C_{20} -Alkadienyl, C_4 - C_{20} -Polyenyl oder vergleichbare Strukturen, die bis zu 5 Heteroatomen enthalten können, oder ein unsubstituiertes oder substituiertes delokalisiertes C_5 - C_{40} -cyclisches π -System oder vergleichbare Strukturen, die bis zu 5 Heteroatomen enthalten können, bedeutet,

R^2 eine ein- oder mehrgliedrige Brücke ist, welche die Reste R^1 und R^3 verknüpft und mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente oder mindestens ein Bor-Atom enthält und ein oder mehrere Schwefel- oder Sauerstoffatome enthalten kann und mit R^1 ein kondensiertes Ringsystem bilden kann,

R^3 einen anionischen oder nichtionischen Liganden bedeutet, der an M^1 koordiniert ist und ein oder mehrere Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthält und mit R^2 ein kondensiertes Ringsystem bilden kann, und

R^4 ein anionischer oder nichtionischer Ligand ist, wobei $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 in Abhängigkeit von der Valenz von M bedeutet.

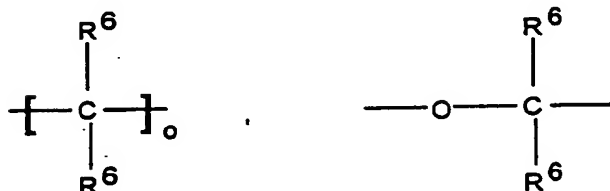
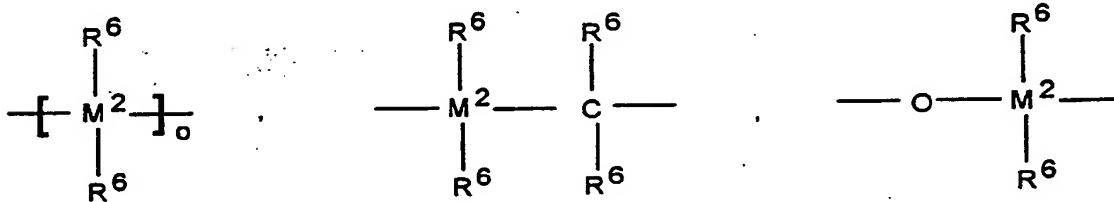
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Metall-Koordinations-Komplex eine Verbindung der Formel (Ia) bedeutet:



wobei

M^1 ein Metall der Gruppe 4 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente ist,

R^2 eine ein- oder mehrgliedrige Brücke ist, welche das η^5 -koordinierte cyclische π -System und R^3 verknüpft, und bedeutet vorzugsweise



$=BR^6$, $=AlR^6$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^6$, $=CO$, $=PR^6$, oder $-P(O)R^6$, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{20} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{12} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, $-SiR^7_3$, $-NR^7_2$, $-Si(OR^7)_3$, $-Si(SR^7)_3$ oder $-PR^7_2$ bedeuten,

worin R^7 gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe sind oder ein Ringsystem bilden, wobei $o \geq 1$ ist, und

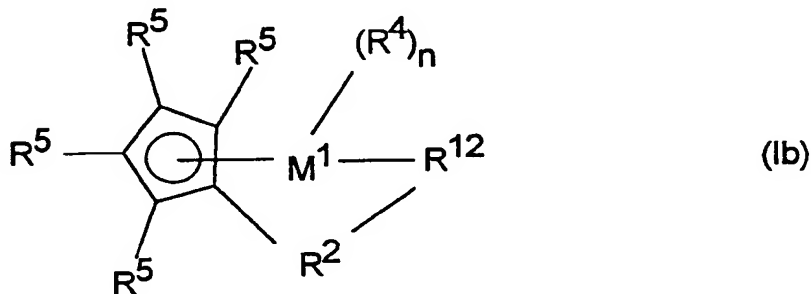
M² Silicium, Germanium oder Zinn ist,

R³ O, S, NR⁸, PR⁸ oder einen neutralen 2-Elektronen-Donor-Liganden, ausgewählt aus der Gruppe OR⁸, SR⁸, NR⁸, PR⁸, wobei R⁸ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, -SiR⁹₃, -NR⁹₂, -Si(OR⁹)₃, -Si(SR⁹)₃ oder -PR⁹₂ bedeuten, worin R⁹ gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe sind,

R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₀-Aryl-, eine C₆-C₂₅-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl- oder eine C₇-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder NR¹⁰, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe sind, bedeuten, oder R⁴ zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, wobei n = 1 oder 2 ist,

R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, -SiR¹¹₃, -NR¹¹₂, -Si(OR¹¹)₃, -Si(SR¹¹)₃ oder -PR¹¹₂ bedeuten, worin R¹¹ gleich oder verschieden ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe sind oder ein Ringsystem bilden, oder zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, welches bevorzugt 4 bis 40, besonders bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

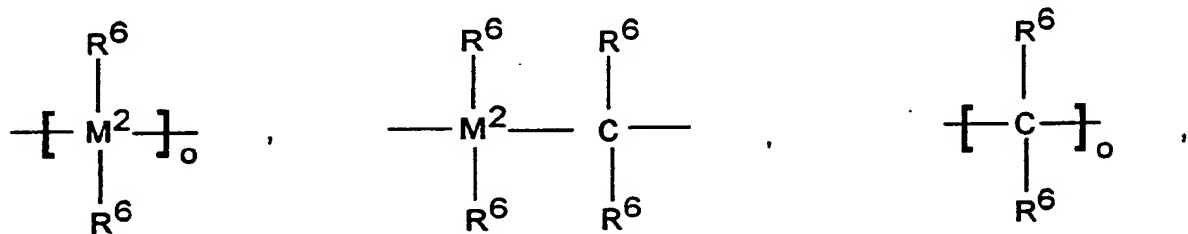
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Metall-Koordinations-Komplex eine Verbindung der Formel (Ib) ist:



wobei

M¹ Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet,

R² eine ein-, zwei- oder dreigliedrige Brücke ist, welche das η⁵-koordinierte cyclische π-System und R³ verknüpft, und bedeutet vorzugsweise



wobei R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeutet, wobei o = 1, 2 oder 3 ist, und

M² Silicium ist,

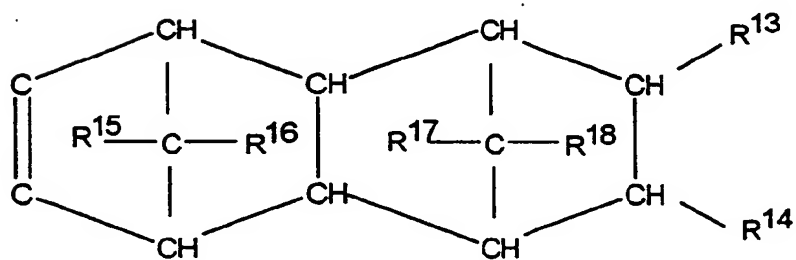
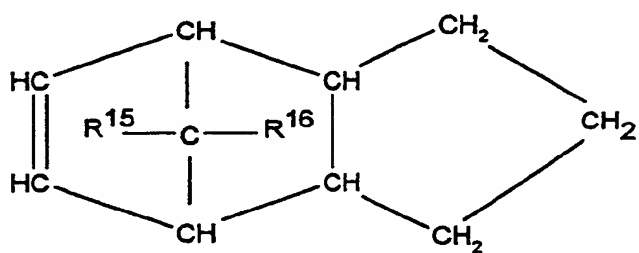
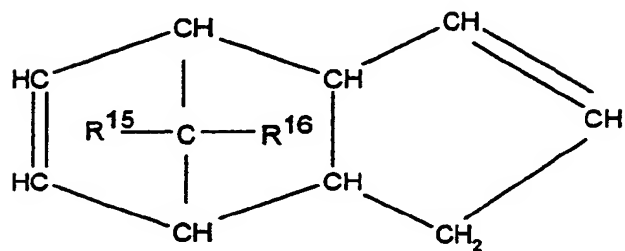
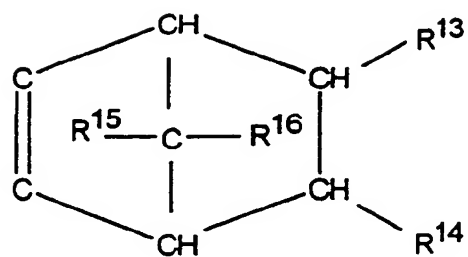
R³ NR⁸ ist, wobei R⁸ ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₂₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₂-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe ist,

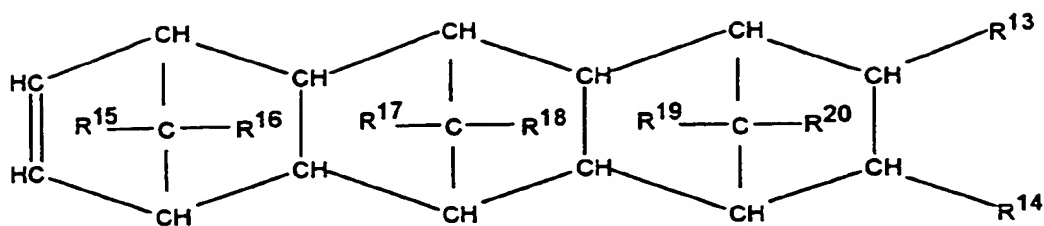
R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₀-Aryl-, eine C₆-C₂₅-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl- oder eine C₇-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder NR¹⁰, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe sind, bedeuten, oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkyl- oder Trimethylsilyl-Gruppe bedeuten oder zwei der Substituenten R⁵ mit dem sie verbindenden Cyclopentadienyl-System einen sechsgliedrigen aromatischen kondensierten Ring bilden.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Metall-Koordinations-Komplex der Formel (I) eine Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen

(t-Butylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Phenylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Cyclohexylamido)(3-methyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(t-Butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	5
(Phenylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Cyclohexylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(t-Butylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Phenylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilylantitandichlorid	10
(Cyclohexylamido)(1- η^5 -indenyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(t-Butylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Phenylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilylantitandichlorid	
(Cyclohexylamido)(9- η^5 -fluorenyl)dimethylsilylantitandichlorid ist.	
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Cokatalysator ein Aluminoxan eingesetzt wird.	15
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines polycyclischen Olefins der Formel III, IV, IV', V, VI, VII oder VIII	20
	25
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65



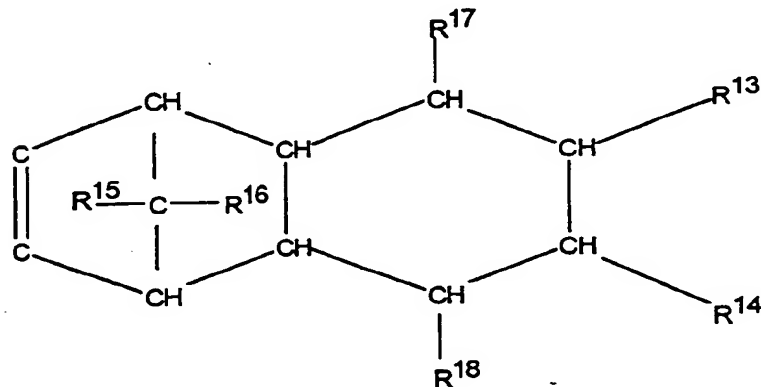


(VI)

5

10

15



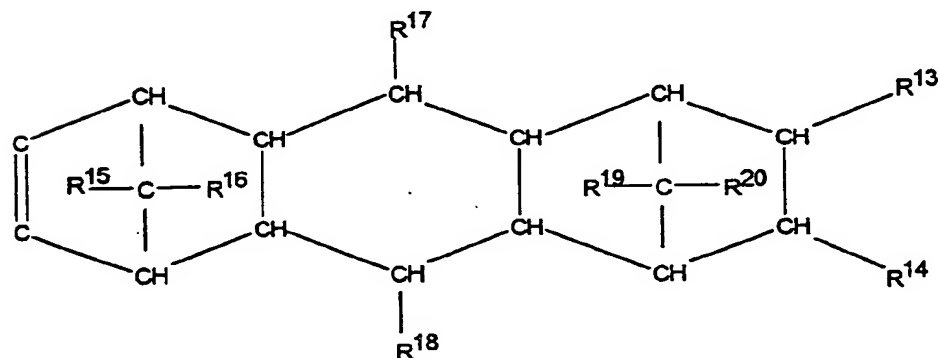
(VII)

20

25

30

35



(VIII)

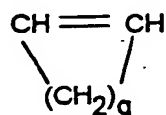
40

45

50

worin R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel IX

55

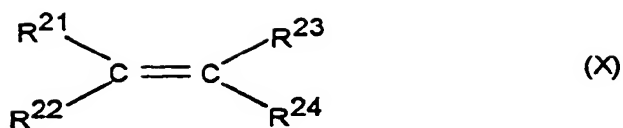


(IX)

60

worin q eine Zahl von 2 bis 10 ist, und 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins der Formel X

65



worin R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen C_6 - C_{10} -Arylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das polycyclische Olefin eine Verbindung der Formeln III oder V ist, worin R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen C_6 - C_{10} -Arylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das polycyclische Olefin Norbornen oder Tetracyclododecen ist.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei das acyclische 1-Olefin Ethylen ist.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Cycloolefincopolymer mindestens 5 Mol-% Einheiten abgeleitet von dem Cycloolefin enthält.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Cycloolefincopolymer aus Einheiten besteht, die abgeleitet sind von Monomeren, die neben der für die Polymerisation erforderlichen olefinischen Doppelbindung keine weiteren ungesättigten Funktionalitäten aufweisen.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei eine Temperatur von -78 bis 150°C und ein Druck von 0,01 bis 64 bar eingestellt wird.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei eine Temperatur von 0 bis 100°C und ein Druck von 0,01 bis 64 bar eingestellt wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Polymerisation im flüssigen Cycloolefin selbst oder in einer Cycloolefin-Lösung durchgeführt wird.

16. Cycloolefincopolymer, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

17. Verwendung eines Katalysatorsystems enthaltend einen Metall-Koordinations-Komplex mit der Formel (I) zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers.

18. Verwendung eines Cycloolefincopolymers hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Formkörpern wie Extrusionsteilen wie Folien, Platten, Schläuchen, Rohren, Stangen und Fasern oder Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe.